

SiC 접합 계면에 미치는 접합재료의 영향

윤호욱* · 박유근 · 최성민 · 조형환 · 임연수 · 정윤중

명지대학교 무기재료공학과
*현대자동차 선형연구소 금속재료연구팀
(1999년 5월 20일 접수)

The Effects of Joining Materials on the SiC Joining Interfaces

Ho Wook Yun*, Yu Keon Park, Seong Min Choi, Hyung Hwan Jo,
Yun Soo Lim and Yun Joong Chung

Dept. of Ceram. Eng., Myongji Univ., San38-2, Nam-dong, Yongin-si, Kyunggi-do, Korea

*Hyundai Motor Advanced R&D Center, San1-1, Mabook-11, Kusung-myun, yongin-si, Kyunggi-do, Korea
(Received May 20, 1999)

초 록

Brazing 접합에 의한 SiC/SiC 접합체에서 계면현상을 규명하기 위하여 두 가지의 접합재료를 사용하여 단층 및 다층의 접합체를 제조하였다. 접합은 N₂ 및 진공(10⁻³ torr)분위기의 로에서 760, 850, 950°C의 접합온도로 각각 10분간 실시하였다. 접합재료는 Cusil ABA와 Cu를 포함하고 있는 Frit를 제조·사용하였다. 접합체에 대한 계면분석은 EPMA로 line profile과 point analysing 방법을 사용하였다. 그 결과 950°C의 N₂분위지에서 계면반응층의 두께(CusilABA:3.6 μm, frit:10.8 μm, CusilABA·frit:2.5 μm)가 가장 두껍게 형성되어짐을 알 수 있었다. 또한, 950°C에서의 진공분위지에서 접합된 계면에서도 이와 동일한 현상(Cusil ABA:5.5 μm, frit:11.0 μm, CusilABA·frit:10.7 μm)을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 고온이 될수록 계면에서 Ag와 Cu의 반응이 활발해져 계면근처에서 buffer layer층을 형성하기 때문으로 판단된다. 결과적으로 계면에서 형성된 buffer layer는 SiC/SiC 접합체에서 계면의 잔류응력을 분산시켜 접합강도를 향상시킬 수 있을 것으로 판단되었다.

ABSTRACT

SiC/SiC joint materials composed with a single-layer and a multi-layer were prepared to investigate the interfacial phenomena by brazing. The joinings were carry out various temperatures of 760, 850 and 950°C, respectively, for 10 min. in N₂ and vacuum atmosphere. The frit involved Cu and CusilABA were used as joint materials. The analysis on the interfacial were used line profile and point analysis of EPMA. The result showed that the thickness of interfacial reaction layer was 3.6 μm of CusilABA, 10.8 μm of frit and 2.5 μm of CusilABA·frit which has shown the most thickness at 950°C in N₂ atmosphere. Also, same phenomena(CusilABA : 5.5 μm, frit : 11.0 μm of and CusilABA·frit : 10.7 μm) was occurred at 950°C in vacuum atmosphere as well. The phenomena was caused by increasing of activities between Ag and Cu reaction with increasing temperature to form buffer layer. Thus, the buffer layer was dissipated residual stress to improve the joint strength in the SiC/SiC joint materials.

Key words : SiC, Joining interfaces

1. 서 론

세라믹스 재료는 고온강도, 내열성, 내부식성, 내마모성 등의 우수한 구조 재료적 특징을 가지고 있기 때문에 최근 세라믹스 가스터빈 및 디젤 엔진 등과 같은 동적 구조물의 부품소재 등과 같은 다양한 기계산업 분야에서 조금씩 금속 재료를 대체해 가고 있으며, 그 적용 가능성이 차츰 확대되고 있다. 그러나 세라믹스의 취성 파괴 개선과 제조 그리고 실용성면에서 낮은 신뢰도를 가지고

있고, 소결 후에는 크기와 형상 가공성이 나빠 아직까지는 동적 구조물의 완제품이나 총체적 제품으로서의 실용성이 극히 제한되고 있다. 이와 같은 제한점을 극복하고자 세라믹스의 접합, 특히 세라믹스와 금속, 세라믹스와 세라믹스의 접합이 시작되었다. 그러나, 아직까지도 접합 계면에 대한 규명은 명확하지 못한 상태로 이러한 접합 계면에 대한 이해야말로 앞으로 접합기술이 진보될 수 있는 관건이 된다고 생각된다. 그 이유는 접합체에서 요구되는 접합강도는 계면에서의 반응물질과 내부의 응력

분포 및 모재의 강도에 의해 지배되기 때문이다. 따라서, 접합강도라 함은 계면의 강도만을 의미하기보다는 서로 다른 재료가 가지고 있는 그 자체의 파괴강도를 의미한다고 보겠다. 즉, 계면의 결합이 충분할 때에는 모재인 세라믹스 중에서 파괴가 일어나게 되는데 이때에는 세라믹스 자체의 강도 향상보다는 접합계면의 응력분포가 미치는 영향을 추구해야 된다고 본다. 이와 같이 접합체의 계면과 그 계면 주위의 응력분포에 대한 정보를 알면 접합체 전체의 강도를 개선할 수 있는 실마리를 풀 수 있다고 보겠다.^{1,2)}

세라믹스의 접합에는 많은 방법이 알려져 있으나, 일반적으로 널리 이용된 접착방법으로는 metallizing법이 다.^{3,4)} 이 방법은 세라믹스가 용융 금속에 젖어(wetting) 세라믹스 표면이 금속화되는 방법으로 이 방법의 단점은 고순도의 알루미늄을 기대할 수 없으며 공정이 복잡하다. 따라서, 단 한번의 가열 조작으로 접합시켜 모재인 Al_2O_3 의 순도를 유지시킬 수 있는 방법이 필요한데, 이것이 활성금속 용착방법이다. 이 방법은 용제중에 Ti 또는 Zr과 같은 활성 금속을 첨가하여 세라믹스에 대한 젖음이 충분히 일어나도록 하는 것으로, 전술한 터보차저의 축을 접합시키는데 이용된 예가 있다. 용제로는 저융점의 합금을 만들 수 있는 Cu, Ag등이 주로 사용된다.⁴⁾

본 연구와 관련된 SiC의 접합에 관한 예로 Ag-Cu용제(Cusil)에 Ti 첨가(CusilABA)를 들 수 있다. 즉, 72 Ag-28Cu 합금인 용제는 800-900°C에서 이용되는 가장 잘 알려진 용제이다. 그러나, SiC에 거의 wetting되지 않는다. 따라서 여기에 Ti를 1-2 wt% 첨가시켜 젖음이 잘 일어나게 함으로서 1회의 열처리로 SiC/SiC의 접합이 가능하게 된다. 이 때 계면의 반응생성물은 TiC 및 $TiSi_2$ 로 보고되었다.^{5,6)}

산화물계의 유리상을 사용하여 세라믹스의 접합을 시도한 예도 있다.⁷⁾ 즉, 산화물을 용제(solder)로 이용한 것으로 이것을 세라믹스와 금속 사이에 넣고 가열 처리하여 접합시키는 방법으로 접합시킬 때의 분위기로는 일반적으로 접착 금속의 산화를 방지하기 위하여 불활성분위기, 환원분위기 또는 진공 중에서 열처리한다. 산화물 solder에는 접합 후 비정질이 되느냐 결정질이 되느냐에 따라 비정질 및 결정질 solder로 분류되기도 한다. 더우기 산화물계의 solder에 금속 또는 산화물의 분말을 첨가 혼합하여 기능을 향상시킬 가능성도 있다. 비정질의 경우는 주로 B_2O_3 -PbO계가, 또한 결정질로는 B_2O_3 - SiO_2 계의 solder가 알려져 있다. 이밖에도 고내열성 결정질로 CaO- Al_2O_3 -MgO- SiO_2 계 및 CaO- Al_2O_3 -MgO- B_2O_3 계의 solder가 있다.^{8,9)} 이 밖에도 Dunegan, 기타 여러 연구자에 의해 metallizing된 세라믹 실린더를 제조하기 위하여 금속/금속의 혼합과 금속/세라믹의 혼합 분말을 사용

하여 약 1000°C 정도로 열처리하여 접합을 시도하기도 하였다.^{10,11)}

따라서, 본 연구에서는 접합시키려고 하는 세라믹스는 가장 보편적으로 사용되는 탄화물계 세라믹스인 SiC를 모재로 하고, SiC에 금속계의 CusilABA, 산화물계의 Frit를 단층 및 다층으로 사용하였으며, 열처리 온도를 변화시켜 질소 및 진공(10^{-1} torr)분위기에서 접합을 시도하여 이들의 접합 mechanism을 비교하였다

2. 실험방법

2.1. 출발재료

출발재료로 사용된 탄화규소는 본 연구실에서 제조한 RBSC(Reaction Bonded Silicon Carbide: free Si 10% 함유)를 사용하였으며 brazing 합금으로는 CusilABA (70.5 Ag-27.5Cu-2.0Ti, 0.1 mm foil)을 사용하였다. Frit는 PbO-Cu-K₂O-B₂O₃계를 사용하였다.

모재인 SiC는 3×4×15 mm로 cutting하였으며, SiC 시편의 접합면은 표면의 산화피막 제거 및 접합성을 증진시키기 위하여 SiC paper로 200 mesh부터 1000 mesh 까지 순차적으로 1차 연마 후, 6 μm의 입도를 갖는 diamond suspension을 사용하여 경면이 되도록 최종 연마하였다. 접합실험에 사용된 CusilABA의 크기는 4×5×0.1 mm로 시편보다 크게 제작하였으며, 초음파 세척기를 사용하여 trichloroethylene, acetone, isopropanol 용액에서 각 5분씩 표면의 유기물 및 무기물을 세척하였다. Frit는 1 μm의 입도를 갖는 Cu 금속분말과 PbO-K₂O-B₂O₃이 혼합된(입도 1 μm) 분말을 마노 유발에서 에틸 알콜속에서 분쇄 및 혼합하여 최종 0.1 μm 크기의 분말로 성형하였다. 성형압은 300 kg/cm²로 pellet type이 되게 성형한 후 접합에 필요한 크기로 cutting 하여 접합체로 사용하였으며 성형 보조제는 PVA를 사용하였다.

2.2. 접합 조건

접합은 electric tube furnace를 사용하여 N₂분위기를 유지하기 위하여 1 l/min의 질소를 흘려주었고 진공 분위기는 10^{-1} torr로 하였다. 열처리는 5°C/min로 승온하여 760, 850 및 950°C에서 각각 10분간 유지하였다. 또한 승온시 세라믹스와 중간 물질에서 발생하는 불안한 온도 분포를 안정되게 유지하기 위하여 250, 450, 723°C에서 각각 1시간 동안 유지하는 방법으로 열처리를 실시하여 소재 내부에서 발생하는 잔류응력의 발생을 최소화하였다. 본 실험에서는 접합재료로 CusilABA와 Frit를 단층 또는 다층으로 사용하였으며, 다층의 접합체에서는 CusilABA+Frit+CusilABA 순이 되도록 하였다.

2.3. Specimen setting

SiC/SiC 접합에 있어서 두 재료의 접합 면에 대한 위치고정(alignment)는 접합 실험에서 요구되는 중요한 요소 중 하나로서 접합체로서 갖는 계면상태, 접합강도 및 신뢰도에 결정적인 영향을 미치는 요인이 되기 때문에 중간재를 포함한 접합체의 alignment는 최대한 잘 맞추어서 실시하였다.

2.4. 계면 분석

질소와 진공 분위기에서 접합된 접합체의 계면에서의 반응거동과 미세구조 변화를 조사하기 위하여 접합된 시편은 표면 연마 후 gold coating하여 SEM&EDS로 line profile하여 접합재료 및 SiC 모재에서 원소의 거동을 관찰하였으며, 광학현미경과 SEM을 사용하여 각각의 온도와 분위기에 따른 계면에서의 접합상태를 관찰하였다. 또한 접합된 접합체를 bulk 상태로 XRD를 이용하여 반응 생성물의 거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiC/CuSi/ABA/SiC 접합

3.1.1. 질소분위기

Ceramics에는 금속에 존재하는 것과 같은 자유전자기 부족하기 때문에 세라믹스-금속의 계면에는 전자의 불연속성이 심하게 존재하게 된다. 이로 인해 세라믹-금속 계면을 유지하기 위해서는 세라믹스 표면에 접합시킨 용융 금속의 젖음(wetting)을 고려해, 이로부터 접합기구를 규명해야 된다고 본다. 본 연구에서는 wetting에 관해서는 예비실험에서 충분히 논의를 하였기 때문에 본 연구에서는 CuSi/ABA가 SiC와 이루는 계면의 거동에 관한 현상 변화를 고찰하였다.

Fig.1은 각각 760, 850, 950°C N₂ 분위기 하에서 10분 동안 접합한 시편의 계면을 EDS 분석한 것으로 Fig.1(a)의 좌측 검은 부분이 SiC이고 우측의 회색부분이 브레이징 합금(brazing alloy)이다. 그림에서 나타난 peak를 조사해보면 brazing alloy에 함유된 Ti와 Cu가 계면 쪽으로 이동되어 있는 것을 관찰할 수 있으며 Ag는 전체적으로 고르게 분포되고 있어 wetting을 증진시키고 있음을 알 수 있다. 또, 이로 인해 세라믹스의 계면에너지를 낮추면서 계면 반응층의 SiC 쪽으로 근접하여 분포하고 있다. 이러한 경향은 brazing alloy 내의 Ti가 계면에서 SiC 쪽으로 일부 확산하여 SiC와 접촉되어 free Si가 브레이징 합금 내부로 확산 이동됨으로써 SiC/CuSi/ABA 계면에서 열역학적으로 안정한 TiSi₂ 등의 계면 반응물을 형성하는 것으로 생각된다. 또한, CuSi/ABA brazing alloy의 공융상(eutectic phase)으로부터 Ag와

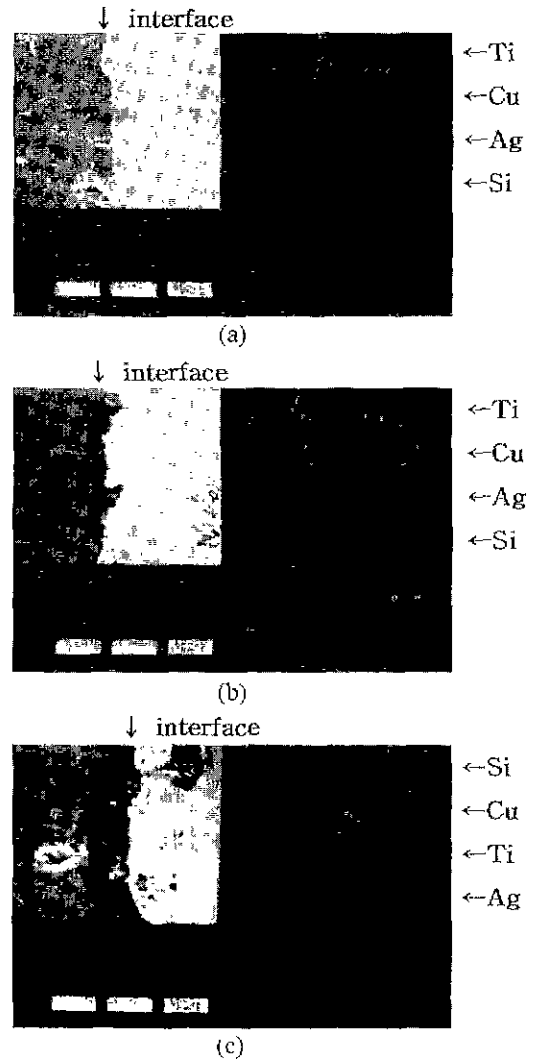


Fig. 1. EDS photograph of interface and micro-image of SiC/CuSi/ABA/SiC joint in N₂ gas atmosphere: (a) 760°C (b) 850°C (c) 950°C.

Cu가 buffer layer를 형성하여 SiC와 CuSi/ABA 사이에서 생길 수 있는 열팽창계수의 불일치에 의한 잔류응력을 완화하는 역할을 수행할 수 있다고 본다. 앞에서도 언급한 바와 같이 Ag와 Cu가 계면 반응층으로 약간씩 이동되어 있는 것이 관찰되는데 이는 황성금속인 Ti가 SiC의 free Si와 열역학적으로 안정한 반응물을 생성시키기 때문에 단지 계면에서의 농도 차이에 의해 발생된 구동력(driving force)로 인한 확산 이동으로 볼 수 있다. 이 온도에서 free Si는 Ti가 집중적으로 분포되어있는 곳(접합계면)으로 이동되어 Ti-silicide가 형성되었을 것으로 추정될 만한 충분한 온도가 될 수 없으며, 이것은 계면

을 XRD로 확인한 Fig 2(a)의 결과에서도 알 수 있다. 즉, SiC 모재에서 계면 반응층 근처로 갈수록 계면 반응층에 free Si가 존재하고 있는 것을 보이도 알 수 있다.

Fig.1(b)에 의하면 CusilABA의 구성 원소인 Ag는 금속 특유의 흐름 현상과 pocket 구조를 하고 있음을 알 수 있었으며,¹⁵⁻¹⁸⁾ SiC에 CusilABA 내의 Ti가 침투, 확산되어 대략 2.5 μm의 계면 반응층을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 Ag와 Ti는 계면반응 층에 주로 분포하고 있으며, SiC와 CusilABA쪽으로 갈수록 존재량이 미세한 것을 알 수 있다.

Cu의 경우에는 SiC 내부에는 거의 존재하지 않아 침투가 전혀 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 전술한 Ag의 경우는, Ti, Cu 및 Si가 분포하고 있는 곳에서는 분포가 상대적으로 적으며, Cu와 마찬가지로 SiC 내부에서는 거의 존재하지 않고 있음을 알 수 있다. free Si는 SiC 내부로부터 계면반응 층 쪽으로 이동하여 분포하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 SiC 접합계면에 만들어진 free Si가 계면반응 층으로 이동된 결과로 이것으로 인하여 계면 층으로 이동된 Ti와 Si가 상호반응을 하여 Ti-silicide를 형성하는 것으로 추측된다.^{5,6)}

지금까지 알려진 바에 의하면, 세라믹스의 접합 기구는 물리적인 결합과 화학적인 결합으로 나누어 생각할 수 있다. 화학적 결합은 고용체를 형성하는 것과 반응생성물을 형성하는 것으로 나눌 수 있는데, 화학적 결합에서 만들어지는 확산층 또는 반응층은 매우 얇아 검출이 거의 불가능하다. 또한 세라믹스에는 입계가 존재하기 때문에 입계상과 반응하기도 한다고 보았을 때 SiC와 Ti사이의 반응은 다음과 같이 생각할 수 있다. 즉, $SiC + Ti = Ti_xSi_y + Ti_mC_n$ 이며, 생성 자유 에너지 ΔG에 의하면 Ti_3Si_2 의 3성분 화합물의 생성이 가능하다. 또한 반응 속도와는 달리 온도 변화와 무관하게 Ti_5Si_3 (ΔG=-180 kJ/mol Si 원자 정도) 보다 ΔG 값이 작은 $TiSi_2$ (ΔG=-60 kJ/mol Si 원자 정도)가 안정한 상으로 생성됨을 확인할 수 있다. 이러한 사실은 접합계면 층의 XRD 분석 결과를 나타낸 Fig.2(b)에서도 확인할 수 있어 위의 사실을 입증할 수 있다

Fig.1(c)에서 Ti의 경우, 계면반응 층 내의 SiC 쪽에서 분포되어 있는 것을 발견되고, 또한 계면반응 층 내에서 발견됨을 알 수 있다. 따라서 Ti와 Si는 계면 반응층에서 전술한 반응식에 따라 silicide나 carbide가 생성되었음을 추정할 수 있다. Ag와 Cu의 경우, 이들의 원소가 계면반응 층의 오른쪽에 분포되어 있는 것으로 미루어 Ag와 Cu는 일단 eutectic temperature(780°C) 이하에서 서로 접촉하여 solid 상태 안에서의 diffusion bonding을 일으켜¹⁹⁾ 안정한 화학적 평형의 합성물이 이들 두 원소 즉, Cu와 Ag의 포화로 인해서 즉시 형성되고, 이 화합물은

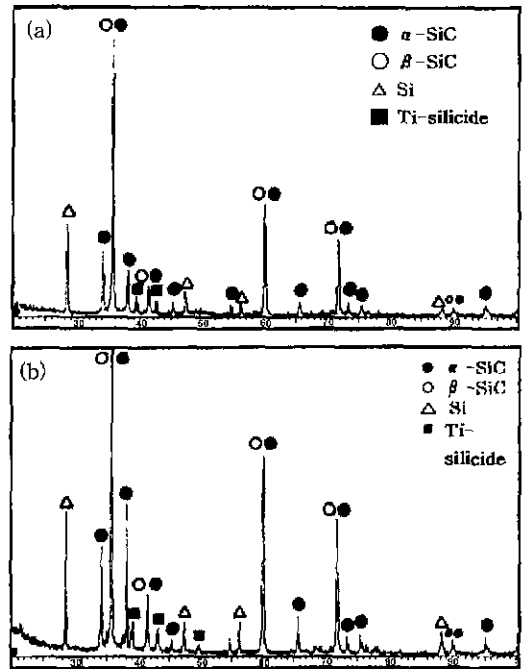


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the interlayer of the SiC/CusilABA/SiC joint, N₂ gas atmosphere at; (a) 850°C and (b) 950°C

bulk 내에서 diffusion 보다 빠른 계면 반응으로 평형을 유지하면서, chemical bonding을 일으켜 SiC와 CusilABA를 지탱하는 역할을 수행함을 확인할 수 있다. 이렇게 됨으로써 활성 금속으로 존재하고 있는 Ti의 SiC 표면으로의 이동을 도와 농축될 수 있어 TiC나 TiSi₂ 또는 Ti₅Si₃와 같은 silicide의 생성이 촉진된다고 볼 수 있다.

3.1.2. 진공분위기

일반적으로 질화물이나 탄화물을 matrix metal과 접합시킬 때에는 두 접합체 사이에서 발생할 수 있는 산소분압을 최소화하기 위해 고 진공(10⁻⁵~10⁻⁶torr)이 필요하다. 그러나, 본 실험에서는 저 진공(10⁻³torr)에서 접합을 실시하여 접합 계면에서의 거동을 앞에서 언급한 질소분위기에서의 접합과 비교하였다.

Fig.3은 760, 850, 950°C (10⁻³torr)하에서 10분 동안 접합한 시편의 계면을 EDS 분석한 것으로 좌측의 검은 부분이 SiC이고 우측의 회색부분이 brazing alloy이다.

Fig.3(a)에서 알 수 있는 바와 같이 SiC와 CusilABA 사이에 계면 0.5 μm의 계면 반응 층이 생성되었음을 알 수 있다. Ag와 Cu는 CusilABA의 brazing alloy의 eutectic phase로부터 나타난 결과이며, 완충층(buffer layer)로 사용되면서 SiC와 CusilABA에서 생길 수 있는 열팽창계수의 불일치에 의한 잔류응력(residual stress)을 완화하는 역할을 수행하고 있다.

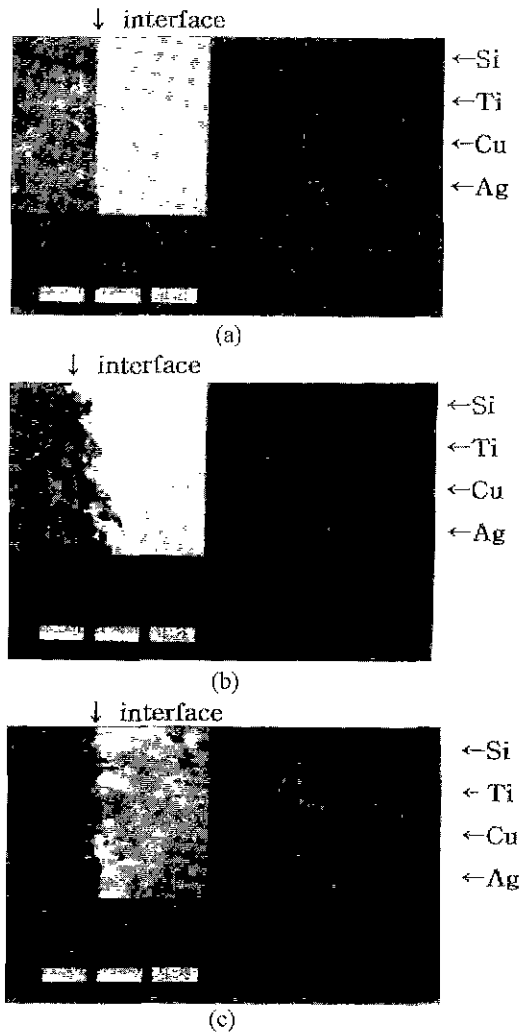


Fig. 3. EDS photograph of interface and micro-image of SiC/CusilABA/SiC joint in vacuum at; (a) 760°C (b) 850°C (c) 950°C.

그리고 결합강도 증진을 위한 Ti-silicide의 형성을 위한 free Si와 Ti의 이동을 보면 Ti가 SiC 내부 깊숙이 침투되어 있는 것을 볼 수 있으며 Si는 계면 반응층으로 이동되어 있는 것을 알 수 있다. CusilABA(Ag, Cu, Ti alloy)를 사용함으로써 Ti가 wetting을 촉진시키면서 세라믹스의 계면 자유에너지를 낮추는 역할을 수행하는 동시에 SiC의 내부와 계면 근처에서 존재하여 SiC로부터 이동된 free Si와 Ti의 이동으로 인하여 계면 반응층을 형성하면서 Ti-silicide를 형성하고 있을 것이라고 추정된다. 진공에서의 접합은 질소분위기에서 Ti의 폭넓은 분포를 보이고 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 진공에서의 접합시행이 더 우수하게 된 것이라고 말할

수 있다.

Fig.3(b)에서 보면 1.7 μm 의 계면 반응 층이 형성되었음을 알 수 있다. Cu와 Ag는 질소분위기에서와 거의 같은 분포를 보이며 CusilABA내에만 존재하고 있다. 특히 Si와 반응하여 Ti-silicide를 형성할 수 있는 Ti와 Si의 이동은 Ti의 경우 계면반응층 근처에 집중되어 있고 SiC 모재 안으로도 이동되어 있는 것을 알 수 있다. 그리고 Si 또한 CusilABA 안으로 이동된 것을 볼 수 있는데 이것은 계면 반응 층에서 SiC 모재로부터의 free Si와 CusilABA의 Ti가 반응하여 Ti-silicide를 형성할 수 있다는 사실을 확인한 자료가 될 수 있다.

Fig.3(c)에서 현상학적으로 계면 반응층을 형성하고 있는 것을 볼 수 있으며 동일한 반응 온도인 950°C. 질소분위기보다 더 발달된 반응 층(5.5 μm)을 형성하고 있다. Ag와 Cu는 거의 같은 분포를 보이지만 Ti는 CusilABA 내부에는 상대적으로 적지만 SiC 내부까지 깊게 분포하면서 SiC와 CusilABA의 계면 반응층에 집중적으로 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 SiC에서의 free Si는 CusilABA의 내부까지 미량이 침투되어 있지만 free Si 또한 계면 반응층에 집중적으로 분포되어 있으면서 Si와 Ti가 반응하여 Ti-silicide를 형성하고 있을 것이라고 추정된다.

3.2. SiC/frit · Cu/SiC 접합

3.2.1. 질소분위기

예비 실험에서 Cu를 첨가하지 않은 Frit($\text{K}_2\text{O-PbO-B}_2\text{O}_3$) 단독을 접합제로 사용하여 접합하였을 때는 전혀 접합되지 않았으며, 또한 Mo, Ni, Ti, Co, Fe 및 Sn 금속을 Frit에 첨가하여 열처리하였을 때 접합이 되지 않았기 때문에 여기서는 Cu 금속만을 혼합하여 접합하였다. 질소분위기 하에서의 SiC/frit · Cu/SiC 접합에서 760°C에서 열처리한 시편에 대하여 EDS line profile을 관찰하여 보면 Fig.4(a)와 같다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 흰색으로 나타난 부분이 Cu이며, 그림에서 맑은 회색을 띠는 부분에 frit의 주 성분원소인 potassium (K)이 집중적으로 분포하고 있다는 것을 알 수가 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 모재로부터의 free Si는 접합계면에 약간 존재하고 있으며, K는 접합계면과 SiC 쪽에 인접한 계면반응 층 안에 나타난 맑은 회색으로 나타난 부분으로 이동되어 있다. 따라서, 이 계면 층에서 frit의 wetting이 일어난 것을 확인할 수 있다. 또한 K와 모재인 SiC로부터의 free Si의 이동에 의해 KS화합물(P43 m에 속하고 4면체의 Si_4 가 있어서, 4Si_4 가 K를 둘러싼 구조)을 형성하는 것이 아닌가 생각된다. Cu의 경우는 frit·Cu 접합제에서 한곳으로 집중된 모습을 볼 수 있는데, 이것은 용융 상태의 Cu가 금속 특유의 거동을

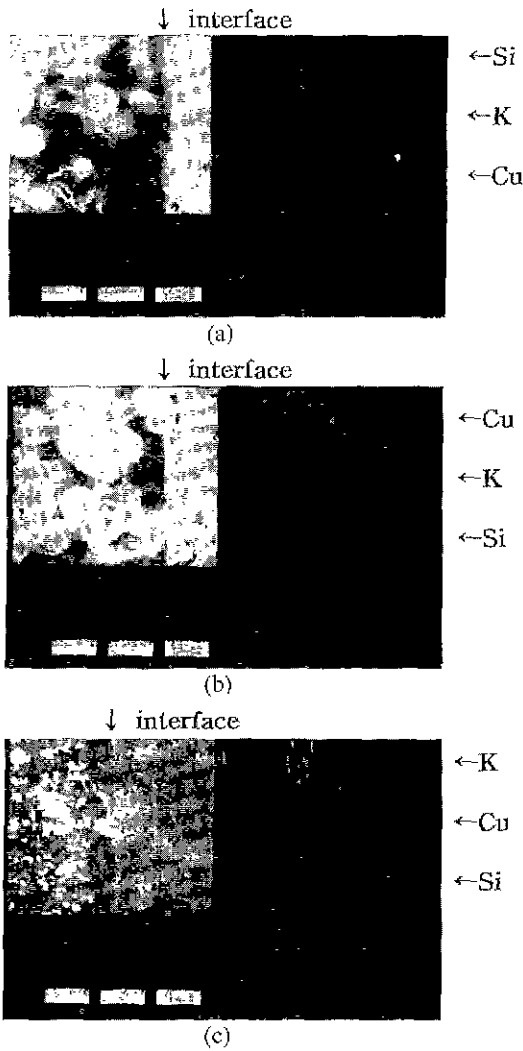


Fig. 4. EDS photograph of interface and microstructure at SiC/Frit · Cu/SiC joint in N₂ atmosphere at; (a) 760°C, (b) 850°C and (c) 950°C

나타내어 접합재 frit내에서 buffer layer를 이루거나 분산 이동되지 못하고 있음을 나타낸다.

850°C 질소 분위기 하에서 SiC/frit · Cu/SiC 접합체를 line profile한 결과인 Fig.4(b)에서 보면 SiC 모재로부터 유리된 free Si가 접합계면으로 이동되지 못하고 있으며, 다만 K가 접합계면으로부터 SiC 모재로 이동하여, 열처리 온도 760°C 보다 더 많은 frit가 SiC에 wetting되어 접합을 이루고 있다고 생각된다. 그러나 Cu의 경우, 접합체 내부에 집중적으로 편석되어 있음을 알 수 있다.

950°C 질소 분위기 하에서 SiC/frit · Cu/SiC 접합체를 line profile한 결과인 Fig.4(c)에서 보면 SiC 모재로부터 유리된 free Si가 접합계면으로 약간 이동되었으며, 접합

요약확회지

계면으로 이동 확산된 K와 함께 열처리 온도 850°C 보다 더 많은 양의 K-Si 화합물이 형성되었을 것으로 사료된다. 이 온도에서 계면 반응층의 두께는 108 μm로 CusilABA에 의한 접합보다 넓다. 또한 Cu의 경우, 접합체 내부에 집중적으로 편석되어 있으나 접합계면에서도 약간 확인되고 있음을 알 수 있어 열처리 온도 760 및 850°C의 경우와는 달리 접합체 내부는 물론 SiC 모재로 확산 이동되어 금속 특유의 pocket을 이루면서 분포되어 buffer layer역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이것은 금속의 특성으로, 용융상태의 Cu가 SiC와 frit의 계면반응과 계면 층 가까이의 SiC 모재내 기공으로 침투된 것으로 사료된다.

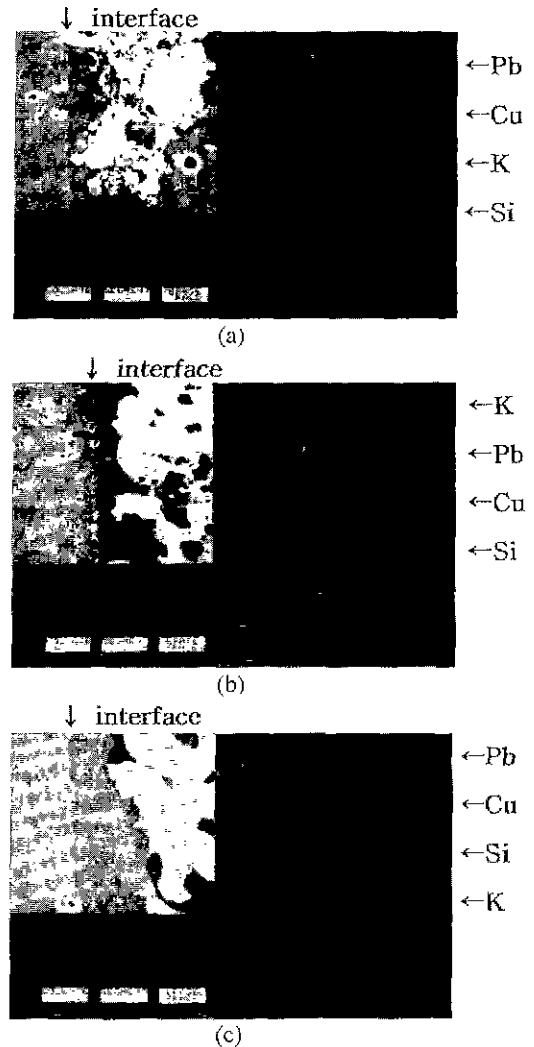


Fig. 5. EDS photograph of interface and microstructure at SiC/Frit · Cu/SiC joint in vacuum at; (a) 760°C, (b) 850°C and (c) 950°C.

3.2.2. 진공분위기

760°C 진공에서의 SiC/frit · Cu/SiC 접합체의 EDS 분석결과는 Fig.5(a)와 같다. 질소 분위기에서의 접합에서는 frit 성분중의 Pb가 휘발되어 검출되지 않았으나 진공분위기에서는 Pb가 검출되어 이의 거동도 관찰할 수 있었다. Fig.5(a)에서 알 수 있는 바와 같이 반응 층은 2.7 μm로 형성되었으며, 또한 열처리 온도 760°C, 진공에서 열처리한 결과는 질소 분위기에서 열처리 보다 넓다. 또한 frit의 성분 중 Pb가 Cu보다는 접합 계면으로 침투 이동되었음을 알 수 있다.

850°C 진공에서 SiC/frit · Cu/SiC 접합체의 EDS 분석결과는 Fig.5(b)이며 이 결과를 line profile한 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 Pb는 SiC 쪽으로 깊숙이 확산하고 있다. 그러나 Cu는 SiC 내부에는 거의 분포하지는 않고 사진의 왼쪽부분에 용융 상태로 집중되어 분포하고 있다. K는 접합 층을 넘어 SiC 쪽에도 분포하고 있는 것으로 보아, frit의 젖음이 잘 일어난 것으로 생각할 수 있다. 760°C에서보다 계면반응 층이 5.4 μm으로 넓게 형성되고 있으며, K의 이동이 많아진 것을 알 수 있다.

950°C 진공 중에서 SiC/frit · Cu/SiC 접합체의 EDS 분석결과는 Fig.5(c)이며 line profile한 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 760 및 850°C에 비하여 넓은 계면반응 층(11.0 μm)을 형성하고 있는 것을 볼 수 있으며, Pb의 경우 SiC와의 접합계면으로 갈수록 확산량이 많아지고 있다. 이것은 SiC의 접합면의 free Si와 접합체인 frit에서의 K이 반응하여 KSi의 화합물을 형성하면서 계면반응층을 형성하고 있기 때문이라고 추정된다. 그러나 이 경우에도 Cu는 SiC 내부로의 이동없이 용융 금속의 특성과 non-wetting에 따라 Frit 내부에서 일정량이 집중적으로 분포되어 있는 것을 볼 수 있다.

3.3. SiC/CuSi/ABA/frit · Cu/CuSi/ABA/SiC 접합체

3.3.1. 질소분위기

3.1의 CuSi/ABA와 3.2의 frit · Cu를 접합제로 복합하여 질소분위기, 760, 850 및 950°C의 각 열처리 온도에서 접합한 시편에 대해 모재와 접합 층을 EDS로 line profile 한 결과는 Fig. 6이다 그림에서 알 수 있는 바와 같이 열처리 온도 760°C에서 Ti는 접합계면을 넘어 SiC 모재 쪽으로 이동하여 free Si와 Ti-silicide를 만들고, CuSi/ABA 중의 Cu와 Ag는 계면쪽으로 확산이동 되고 있음을 알 수 있다 (반응층의 두께는 0.5 μm). 그러나 Frit 중의 Cu는 3.2에서처럼 접합체 층 내에 잔존하고 있다. 또한 일부 K는 CuSi/ABA 층을 지나 모재의 free Si와 K-Si 화합물을 형성하였을 것으로 추측된다 이러한 현상은 열처리 온도가 증가되어도 비슷한 경향을 나타낸다 다만 온도가 올라감에 따라 접합계면 층이 열처리 온

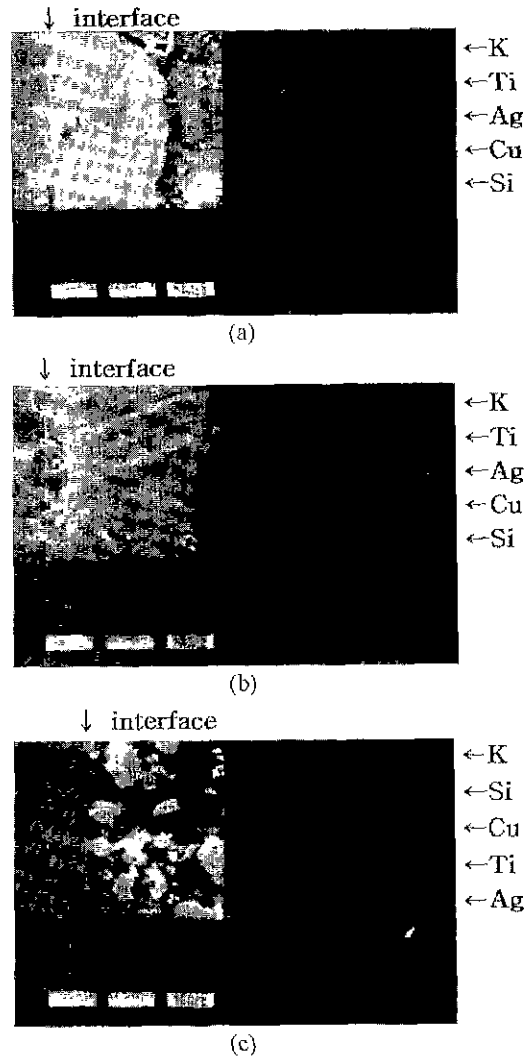


Fig. 6. EDS photograph of interface and microstructure at SiC/CuSi/ABA/Frit · Cu/CuSi/ABA/SiC joint in N₂ atmosphere at; (a) 760°C, (b) 850°C and (c) 950°C.

도 850°C일 때 1.7 μm, 950°C일 때 2.5 μm으로 넓어지는 것을 알 수 있었다.

3.3.2. 진공분위기

3.1의 CuSi/ABA와 3.2의 frit · Cu를 접합제로 복합하여 진공 중, 760 850 및 950°C의 각 열처리 온도에서 접합한 시편에 대해 모재와 접합 층을 EDS로 line profile 한 결과는 Fig 7과 같으며 질소 분위기에서 휘발되었던 Pb 성분이 검출되었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 질소 분위기와 유사한 계면 현상을 보이고 있으나 질소 분위기보다는 더욱 접합 층이 넓어 진 것을 알 수 있으며, 열처리 온도가 760°C에서 850°C 및 950°C로 올라감에 따라 접합 층이

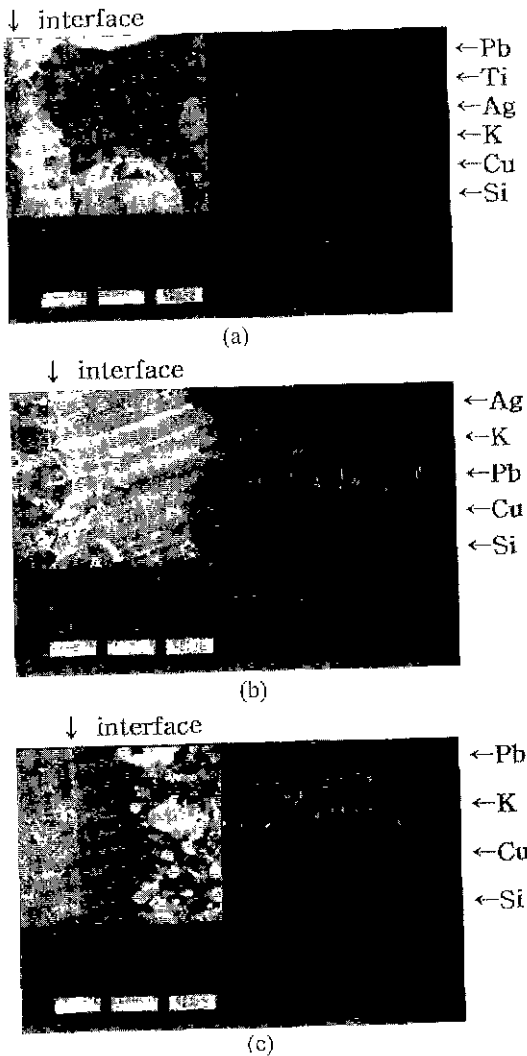


Fig. 7. EDS photograph of interface and microstructure at SiC/CusilABA/Frit · Cu/CusilABA/SiC joint in vacuum at: (a) 760°C. (b) 850°C and (c) 950°C.

각각 1.1, 5.2 및 10.7 μm 로 확대되고 있다. Pb는 Cu나 Ag보다 낮은 melting point를 갖기 때문에 Fig.7에서 나타난 분포 peak를 고려해보면 Ag나 Cu보다 먼저 계면쪽으로 활발하게 확산이동 되어 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 질소분위기에서의 SiC/CusilABA/SiC 접합에서 각각의 온도에 따른 접합에서 950°C에서의 SiC와 CusilABA 사이에서 Ti-silicide를 형성할 수 있는 넓은 계면 반응층 (3.6 μm)을 형성함으로써 질소분위기에서의 SiC/Cusil-

ABA/SiC 접합은 950°C에서 가장 우수하게 접합되었다.

진공분위기에서의 SiC/CusilABA/SiC 접합에서는 각각의 온도에서 비슷한 양상들을 보이고 있지만 질소분위기에서의와 마찬가지로 Ti-silicide를 형성할 수 있는 계면 반응층(5.5 μm)이 950°C에서 가장 넓게 나타남으로써 진공분위기에서도 950°C에서의 접합이 가장 우수함을 알 수 있었다.

2. 질소분위기에서의 SiC/frit · Cu/SiC 접합에서 열처리 온도가 올라갈수록 즉 950°C의 온도에서 frit의 젖음으로 인한 접합층이 넓게(10.8 μm) 형성됨을 알 수 있었다.

진공분위기에서 SiC/frit · Cu/SiC 접합의 경우도 질소분위기 때와 마찬가지로 열처리 온도가 올라갈수록 접합 계면반응층이 넓어짐을 알 수 있다. 또한 진공분위기는 질소분위기 때보다 반응층이 잘 형성되었다. 760, 850 및 950°C일 때 각각 2.7, 5.4 및 11.0 μm 이었다.

3. 질소분위기에서 접합재료로 CusilABA와 frit를 다층으로 사용한 접합체가 단층으로 접합한 접합계면보다 계면 형성이 양호하게 이루어짐을 알 수 있었다

진공분위기에서 접합재료로 CusilABA와 frit를 다층으로 사용한 접합체가 단층으로 접합한 경우도 질소분위기에서의와 같은 유사한 거동을 보였다. 다만 질소분위기 보다는 계면 반응층의 두께가 넓게 나타났으며 brazing 온도가 올라갈수록 1.1, 5.2 및 10.7 μm 으로 넓어졌다. 전체적으로 보아 진공에서, 접합체를 다층으로 사용했을 때의 계면 반응층 형성은 frit · Cu 단층일 때와 비교하여 큰 차이가 없었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재 분야기술연구조성비 (Ministry of Education, Research Fund for Advanced Materials in 1997)에 의하여 연구되었음

REFERENCE

1. B. J. Dalgleish, M. C. Lu and A. G. Evans, "The Strength of Ceramics Bonded with a Metals," *Acta Metall.*, 36(8), 2029-2035 (1988).
2. K. Suganuma and T. Okamoto, "Interlayer Bonding Methods for Ceramic/Metal Systems with Thermal Expansion Mismatches," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67(12), C256 (1984).
3. M. Ito, N. Ishida and N. Kato, "Development of Brazing Technology for Ceramic Turbocharger Rotors," SAE Technical Paper Series, 88074. Automobile Ceramics-Recent Developments. 1988
4. H. J. Nolte, "Metallized Ceramic," U.S. Patent 2, 667-432. 26, 1954.

5. 박종혁, "브레이징 접합에 의한 Cu/Stainless 접합체의 계면구조와 전단응력에 관한 연구," 대한용접학회지, 12(3), 48-50, 1994.
6. M. G. Nicholas and R. M. Crispin, 'Ceramic-Metal Joining for Structural Applications.' *Ceram Eng. Sci. Proc.*, 10, pp 1602-1603, 1989.
7. I. Barin and O. Knacke. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, New York, 1973.
8. J. R. Flydt. "Effect of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bond Strength," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 42(2), 65-70 (1963).
9. L. H. Van Vlack, "The Metal-Ceramic Boundary" *Met. Eng. Quar.*, 5(4), 7-12 (1965)
10. H. C. Dunegan, "A Study and Evaluation of Method of Producing a Ceramic-to-Metal Seal by Pressed Powder Techniques for Automatic Mass Production." Final Rept., Cont AF33(600)-27329, Chattanooga, TN. Am. Lava Corp., 1956.
11. W. Knecht. "Application of Pressed Powder Technique for Production of Metal-to-Ceramic Seals." *Ceram. Age*, 63(2), 12-13 (1954).
12. 윤호욱, 박상환, 최성민, 임연수, 정윤중, "Si₃N₄/S.S316 접합에서 중간재가 접합강도 및 신뢰도에 미치는 영향," *요업학회지*, 35(3), 219-230 (1998).
13. 윤호욱, 한인섭, 임연수, 정윤중, "Ceramic 재질을 이용한 대형 디젤 엔진 Valve Lifter 연구, I Brazing Process에 의한 Ceramic-Metal접합체 개발," *요업학회지*, 35(3), 163-171 (1998).
14. 윤호욱, 한인섭, 임연수, 정윤중, "Ceramic 재질을 이용한 대형 디젤 엔진 Valve Lifter 연구, II. 사출성형에 의한 탄화규소질 Valve Lifter 개발," *요업학회지*, 35(3), 172-179 (1998).
15. 한인섭, 김홍수, 이상국, 양준환, 정윤중, "반응결합 소결에 의한 SiC-TiC계 복합재료의 제조," *요업학회지*, 31(8), 849-860 (1994).
16. 한인섭, 남기용, 정윤중, "반응결합 소결에 의한 TiC-Co/Al 복합체의 미세구조 및 기계적 특성," *요업학회지*, 33(5), 536-546 (1996).
17. 한인섭, 이상국, 김홍수, 양준환, 정윤중, "반응결합법에 의한 TiC-Ni/Al 복합체의 미세구조 및 기계적 특성," *요업학회지*, 33(5), 536-546 (1996).
18. 한인섭, 이상국, 김홍수, 양준환, 정윤중, "Ni/Ti 금속침투에 의한 반응결합소결 TiC 복합체의 미세구조 및 기계적 특성," *요업학회지*, 33(9), 995-1002, 1996.
19. J. A. Pask, "From Technology to the Science of Glass/Metal and Ceramic Metal Sealing," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66(11), 1587-1592 (1987)